



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년01월21일  
 (11) 등록번호 10-1940818  
 (24) 등록일자 2019년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C07C 2/58 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)  
 B01J 29/06 (2006.01) C07C 15/08 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0066237  
 (22) 출원일자 2012년06월20일  
 심사청구일자 2017년06월08일  
 (65) 공개번호 10-2013-0001139  
 (43) 공개일자 2013년01월03일  
 (30) 우선권주장  
 11/01.963 2011년06월24일 프랑스(FR)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US06313363 B1  
 US06512155 B1  
 US06635791 B1  
 US20060046924 A1

(73) 특허권자  
**아이에프피 에너지스 누벨**  
 프랑스 루이-말메종 세데 92852 아브뉴 드 브와  
 뻬레오 1 & 4  
 (72) 발명자  
**길롱 엠마누엘**  
 프랑스 69390 부레 뒤 샤를 드 골 0048  
**부쉬 크리스토프**  
 프랑스 69007 리옹 뒤 까미유 루아 0014  
**상셰 에릭**  
 프랑스 69230 생 주니 라발 슈맹 드 라 뵈뤼마시  
 에르 0050  
 (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 7 항

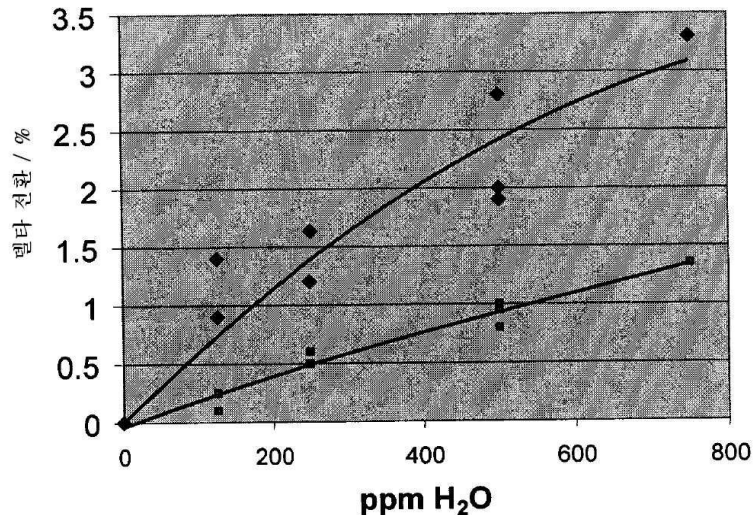
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 **방향족 C8 커트의 개선된 이성질화 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 구조 유형 EUO 를 갖는 제올라이트 하나 이상을 포함하는 촉매의 존재 하의 분자 당 8 개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물의 이성질화 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 촉매 활성 기간의 마지막에 공급물에서 물의 존재 하에 작업된다.

**대표도 - 도1**



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 부분적으로 산 형태이고, EUO 구조 유형을 갖는 하나 이상의 제올라이트, 원소 주기율표의 VIII 족으로부터의 하나 이상의 금속 및 하나 이상의 결합제를 포함하는 촉매의 존재 하에, 분자 당 8 개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물 및 적어도 에틸벤젠을 포함하는 공급물의 이성질화 (isomerization) 방법으로,

하기 단계를 포함하고, 상기 EUO 구조 유형을 갖는 제올라이트가 EU-1 제올라이트, ZSM-50 제올라이트 또는 TPZ-3 제올라이트인 방법:

- a) 촉매를 환원시키는 단계;
- b) 450 °C 내지 600 °C 범위 (한계값 포함) 의 온도, 2 내지 45 bar 범위 (한계값 포함) 의 수소의 분압, 5 내지 50 bar 범위 (한계값 포함) 의 총 압력, 및 0.25 내지 30 h<sup>-1</sup> 범위 (한계값 포함) 의 공간 속도에서 상기 촉매를 상기 공급물과 접촉시켜 촉매를 활성화시키는 단계;
- c) 50 ppm 내지 8000 ppm 범위의 양으로 상기 공급물에 물을 도입하는 단계;
- d) 이성질화 조건 하에 단계 b) 에서 활성화된 촉매와 단계 c) 로부터의 물을 함유하는 공급물을 접촉시키는 단계.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 산 형태의 촉매가 0.5 미만의 원자 비율 C/T 를 갖는 방법:

여기서, C 는 알칼리 또는 알칼리토류 양이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 경쟁 양이온이고, 원소 T 는 알루미늄, 철, 갈륨 및 붕소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상이다.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 단계 a) 의 촉매 환원 이후 황화 단계가 뒤따르는 방법.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매가 원소 주기율표의 IIIA 및 IVA 족의 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 활성화 단계 b) 의 마지막에, 촉매 상의 코크스의 양이 총 촉매 질량에 대해 0.5 중량% 내지 4 중량% 의 범위인 방법.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서, 코크스의 양이 총 촉매 질량에 대하여 0.8 중량% 내지 3 중량% 의 범위인 방법.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d) 의 이성질화 조건이 400 °C 이하의 온도, 20 bar 이하의 수소의 분압, 30 bar 이하의 총 압력 및 30 h<sup>-1</sup> 이하의 공간 속도인 방법.

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

**청구항 10**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 EUO 구조 유형을 갖는 하나 이상의 제올라이트를 포함하는 촉매의 존재 하의 분자 당 8 개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물의 이성질화 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 촉매 활성 기간의 마지막에 공급물에서 물의 존재 하에 작업된다. 특히, 본 발명은 분자 당 8 개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물의 파라-자일렌으로의 이성질화, 더욱 특히 에틸벤젠의 파라-자일렌으로의 이성질화에 적용될 수 있다.

**배경 기술**

[0002] 방향족 C8 커트 (분자 당 8 개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물) 의 이성질화는, 특히 폴리에스테르 섬유 및 필름의 제조에 사용되는 파라-자일렌, 석유화학 산업에서 매우 수요가 많은 생성물의 형성을 위한 주요 경로이다. 촉매 개질 (catalytic reforming) 또는 스팀 크래킹으로부터의 방향족 C8 커트는 메타-, 파라-, 오르토- 자일렌 및 에틸벤젠을 포함한다. 증류에 의해 에틸벤젠을 분리하는 비용은 매우 비싸므로, 다양한 분리 방법을 사용하여 제올라이트에 대한 선택적 분리에 의해 오직 파라-자일렌 및 가능하게는 오르토-자일렌이 분리된다. 잔류 C8 커트는 이후 파라-자일렌 분획의 최대화 및 에틸벤젠의 자일렌 또는 벤젠으로의 격상을 목표로 하여 이성질화 단위로 변환된다.

[0003] 자일렌의 이성질화는 1관능성 산 메카니즘을 사용하여 발생하는데, 산 관능기는 일반적으로 제올라이트에 의해 제공된다. 대조적으로, 에틸벤젠의 변환은 산 관능기 및 수소화 관능기 모두를 갖는 2관능성 촉매가 필요하게 만든다. 현존하는 공정의 경우, 에틸벤젠은 자일렌으로 이성질화되거나 벤젠으로 탈알킬화된다. 따라서 이는 이성질화의 이성질화 (isomerizing isomerization) 또는 이성질화의 탈알킬화로 공지되어 있다.

[0004] 사용된 촉매는 일반적으로 제올라이트계 상, 하나 이상의 금속 및 결합제를 조합한 2관능성 촉매이다.

[0005] 제올라이트 중에서 방향족 C8 커트의 이성질화에 사용되는 것은 단독 또는 예를 들어 모데나이트와 같은 다른 제올라이트와의 혼합물로서의 ZSM-5 이다. 상기 촉매는 특히 특허 US 4 467 129, US 4 482 773 및 EP-B-138617 에 기재되어 있다. 기타 촉매는 모데나이트를 기반으로 하고 예를 들어 특허 US 4 723 051, US 4 665 258 및 FR-A-2 477 903 에 기재되어 있다.

[0006] 출원 US 2005/0277796 및 특허 US 6 388 159, US 6 313 363 이 또한 언급될 수 있고; 이는 MTW 또는 EUO 유형의 제올라이트계 촉매를 사용한다.

[0007] 자일렌으로의 이성질화의 이성질화에서 제올라이트계 촉매에 대한 개선은, 이러한 변환에서 가장 어려운 단계인 에틸벤젠의 전환을 증가시키는 것으로 이루어질 것이다. 특히, 제 2 부반응 예컨대 에틸벤젠의 불균화 반응 및 탈알킬화는 이러한 화합물의 자일렌으로의 승격을 제한한다.

[0008] 한 경로는 사용된 제올라이트의 성질 또는 상이한 금속의 첨가에 의해 촉매를 개질시키는 것으로 이루어진다. 또다른 경로는 공정의 작업을 조절하는 것으로 이루어진다.

[0009] 특정 공정은 특허 US 3 856 872 에서와 같이 물이 완전히 없는 건조 방향족 공급물을 사용하여 작용한다. 대조적으로, 특허 US 4 723 050 은 이성질화의 이성질화 공정에서 공급물에 대한 물의 대량 첨가가 촉매의 코킹 (coking) 을 제한할 수 있다는 것을 교시하고 있다.

[0010] 특허 US 3 200 162 는 공급물에 물을 첨가하여 금속이 없는 실리카-알루미나를 기반으로 하는 촉매의 존재 하에 에틸벤젠 없이 자일렌을 이성질화하는 방법을 기재하고 있다. 문헌 US 6 512 155 에서, MFI, FER, MWW, MEL 또는 MTT 유형의 제올라이트를 기반으로 하는 촉매로의 이성질화 공정에서 미량의 물을 도입하는 것은 손실을 줄일 수 있고 촉매의 사용 기간을 개선할 수 있다.

[0011] 따라서 공급물에 대한 물의 첨가 효과는 다수의 매개 변수, 예컨대 공정의 유형 (이성질화 또는 탈알킬화), 공급물의 유형 및 사용된 촉매에 가변적이다.

[0012] 본 출원인은 EUO 유형 제올라이트를 기반으로 하는 촉매의 존재 하에 적어도 에틸벤젠을 포함하는 방향족 C8 커트의 이성질화의 이성질화를 위한 방법을 발견하였는데, 상기 촉매의 활성화 단계 이후 처리하고자 하는 공급물에 소량의 물을 첨가하는 것은 에틸벤젠의 전환을 개선할 수 있다.

**발명의 내용**

[0013] **본 발명의 요약 및 이점**

[0014] 본 발명은 EUO 유형 제올라이트를 기반으로 하는 촉매를 사용하여 적어도 에틸벤젠을 함유하는 방향족 C8 커트의 이성질화의 이성질화 방법으로 이루어지는데, 상기 동안 물은 촉매 활성화 단계의 마지막에 50 ppm 내지 8000 ppm 범위의 양으로 도입된다.

**도면의 간단한 설명**

[0015] 도 1 은 가로 좌표를 따라서는 공급물 중 물 함량의 함수로서, 세로 좌표에 따라서는 델타 전환 (%) 으로서 측정된, 본 발명의 방법에 따르지 않는 작업 (■) 에 대한 본 발명의 방법에 따라 사용된 방향족 C8 커트 (◆) 의 이성질화에서 촉매 A 의 촉매 성능을 나타낸다. 델타 전환은 공급물 중 물의 존재 및 물의 부재 하에 측정된 전환 사이의 차이로서, 에틸벤젠의 전환에 해당한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0016] 본 발명은 EUO 유형 제올라이트를 기반으로 하는 촉매를 사용하는 적어도 에틸벤젠을 함유하는 방향족 C8 커트의 이성질화의 이성질화 방법으로 이루어지는데, 상기 동안 물은 촉매 활성화 단계의 마지막에 50 ppm 내지 8000 ppm 범위의 양으로 도입된다.

[0017] 본 발명의 방법은 촉매를 코우킹하기 위해 적절한 이성질화 조건보다 더 가혹한 조건 하에 수행되는 사전 활성화 단계를 사용한다. 활성화 단계의 마지막에, 방출된 촉매의 탄소 분석에 의해 및 톨루엔을 사용한 속슬렛(Soxhlet) 추출 이후에 측정된, 촉매 상의 코크스(coke) 함량은 유리하게는 총 촉매 질량에 대하여 0.5 중량% 내지 4 중량% 의 범위, 바람직하게는 0.8 중량% 내지 3 중량% 의 범위이다.

[0018] 본 발명의 방법은 파라-자일렌-풍부 분획을 최대화하면서 개선된 에틸벤젠 전환물을 수득하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 방법의 또다른 이점은 본 발명의 방법에서 촉매의 안정성의 증가이다.

[0019] 본 발명은 적어도 부분적으로 산 형태의 EUO 구조 유형을 갖는 하나 이상의 제올라이트, 원소 주기율표의 VIII 족 으로부터의 하나 이상의 금속 및 하나 이상의 결합체를 포함하는 촉매의 존재 하에, 분자 당 8 개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물 및 적어도 에틸벤젠을 포함하는 공급물의 이성질화의 이성질화 방법에 관한 것이고, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:

- [0020] a) 촉매를 환원시키는 단계;
- [0021] b) 상기 촉매를 상기 공급물의 존재 하에 가져옴으로써 촉매를 활성화시키는 단계;
- [0022] c) 50 ppm 내지 8000 ppm 범위의 양으로 상기 공급물에 물을 도입하는 단계;
- [0023] d) 이성질화 조건 하에 단계 b) 에서 활성화된 촉매와 단계 c) 로부터의 물을 함유하는 공급물을 접촉시키는 단계.

[0024] 본 발명의 방법에서 사용된 촉매는 분자 당 8 개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물 및 적어도 에틸벤젠을 포함하는 공급물의 이성질화를 위한 반응에 사용된다. 유리하게는, 상기 공급물은 에틸벤젠을 단독으로 포함한다. 바람직하게는, 이는 자일렌(들)과 에틸벤젠의 혼합물을 포함한다.

[0025] 본 발명에서 사용된 처리하고자 하는 공급물은 8 개의 탄소 원자를 함유하는 파라핀 및 8 개의 탄소 원자를 함유하는 나프텐을 함유할 수 있다. 바람직하게는, 분자 당 8 개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물 및 적어도 에틸벤젠을 포함하는 상기 공급물은 촉매 개질 또는 스팀 크래킹으로부터 기원한다.

[0026] 본 발명의 맥락에서, 방향족 공급물, 공급물 또는 방향족 C8 공급물은 분자 당 8 개의 탄소 원자를 함유하는 적어도 방향족 화합물 및 적어도 에틸벤젠을 포함하는 탄화수소 공급물에 상응하는 것으로 의도된다.

[0027] 본 발명의 방법에서 사용되는 공급물의 물 함량은 일반적으로 0 내지 200 중량ppm 의 범위, 바람직하게는 0 내지 150 중량ppm 의 범위, 더 바람직하게는 0 내지 50 중량ppm 의 범위이다.

- [0028] 촉매의 환원 및 바람직한 황화 단계 이후, 촉매는 활성화 단계 (단계 b) 에 적용된다. 방향족 공급물은 하기 작업 조건 하에 도입된다:
- [0029] · 450 °C 내지 600 °C 의 범위 (한계값 포함), 바람직하게는 500 °C 내지 600 °C 의 범위 (한계값 포함), 더 바람직하게는 530 °C 내지 600 °C 의 범위 (한계값 포함) 의 온도;
- [0030] · 2 내지 45 bar 의 범위 (한계값 포함) (1 bar = 0.1 MPa), 바람직하게는 10 bar 내지 45 bar 의 범위 (한계값 포함), 더 바람직하게는 10 내지 40 bar 의 범위 (한계값 포함) 의 수소의 분압 (ppH<sub>2</sub>);
- [0031] · 5 내지 50 bar 의 범위 (한계값 포함), 바람직하게는 10 내지 45 bar 의 범위 (한계값 포함) 의 총 압력;
- [0032] · 0.25 내지 30 h<sup>-1</sup> 의 범위 (한계값 포함), 바람직하게는 1 내지 10 h<sup>-1</sup> 의 범위 (한계값 포함), 더 바람직하게는 2 내지 6 h<sup>-1</sup> 의 범위 (한계값 포함) 의, 시간마다 촉매의 kg 당 도입된 공급물의 kg 으로 표현된 공간 속도 (WHSV).
- [0033] 바람직하게는, 활성화 단계는 10 시간 내지 500 시간의 범위, 바람직하게는 10 시간 내지 200 시간의 범위 동안 수행된다.
- [0034] 이성질화 단계 전에, 본 발명의 방법의 단계 c) 는 50 ppm 내지 8000 ppm 의 범위, 바람직하게는 50 ppm 내지 800 ppm 의 범위, 바람직하게는 150 ppm 내지 1000 ppm 의 범위의, 공급물에 대한 물의 중량에 의한 양으로 물을 도입하는 것에 해당한다.
- [0035] 촉매 활성화 단계 (단계 b) 이후, 및 물이 정의된 양으로 도입 (단계 c) 된 이후, 분자 당 8 개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물 및 적어도 에틸벤젠을 포함하는 공급물은 이성질화 공정의 조건 하에 이성질화 장치에 도입되는데, 그 조건은 활성화 조건보다 온화하고, 즉 하기와 같다:
- [0036] · 400 °C 이하, 바람직하게는 395 °C 이하, 바람직하게는 0 °C 내지 395 °C 의 범위, 바람직하게는 100 °C 내지 395 °C 의 범위의 온도;
- [0037] · 20 bar 이하, 바람직하게는 10 bar 이하, 바람직하게는 0 내지 20 bar 의 범위, 바람직하게는 0 내지 10 bar 의 범위의 수소의 분압, ppH<sub>2</sub>;
- [0038] · 30 bar 이하, 바람직하게는 25 bar 이하, 바람직하게는 0 내지 30 bar 의 범위, 바람직하게는 0 내지 25 bar 의 범위의 총 압력;
- [0039] · 30 h<sup>-1</sup> 이하, 바람직하게는 0 내지 30 h<sup>-1</sup> 의 범위의, 시간마다 촉매의 kg 당 도입된 공급물의 kg 으로 표현된 공간 속도 (WHSV).
- [0040] · 50 ppm 내지 8000 ppm 의 범위, 바람직하게는 50 ppm 내지 800 ppm 의 범위, 바람직하게는 150 ppm 내지 1000 ppm 의 범위의 공급물에 대한 첨가된 물의 중량에 의한 양.
- [0041] 유리하게는, 이성질화 공정의 단계 d) 의 조건은 하기와 같다:
- [0042] · 300 °C 내지 400 °C 의 범위 (한계값 포함), 바람직하게는 320 °C 내지 400 °C 의 범위 (한계값 포함), 더 바람직하게는 340 °C 내지 400 °C 의 범위 (한계값 포함) 의 온도;
- [0043] · 2 내지 20 bar 의 범위 (한계값 포함), 바람직하게는 4 bar 내지 10 bar 의 범위 (한계값 포함), 더 바람직하게는 5 내지 10 bar 의 범위 (한계값 포함) 의 수소의 분압, ppH<sub>2</sub>;
- [0044] · 5 내지 30 bar 의 범위 (한계값 포함), 바람직하게는 7 내지 25 bar 의 범위 (한계값 포함) 의 총 압력;
- [0045] · 0.25 내지 30 h<sup>-1</sup> 의 범위 (한계값 포함), 바람직하게는 1 내지 10 h<sup>-1</sup> 의 범위 (한계값 포함), 더 바람직하게는 2 내지 6 h<sup>-1</sup> 의 범위 (한계값 포함) 의, 시간마다 촉매의 kg 당 도입된 공급물의 kg 으로 표현된 공간 속도 (WHSV);
- [0046] · 50 ppm 내지 8000 ppm 의 범위, 바람직하게는 50 ppm 내지 800 ppm 의 범위, 바람직하게는 150 ppm 내지 1000 ppm 의 범위의, 공급물에 대한 첨가된 물의 중량에 의한 양.
- [0047] 공급물에 첨가된 물은 공급물 그 자체로 촉매 베드의 상류에 또는 실제로 촉매 베드의 임의의 수준으로 도입될

수 있다. 바람직하게는, 물은 증기 형태로 주입되거나, 이것이 증기 형태로 촉매와 접촉된다.

- [0048] 촉매를 활성화하는데 사용되는 공급물 및 본 발명의 맥락에서 사용되는 "이성질화 조건" 하에 처리된 것은 상이한 또는 동일한 공급물을 의미하는 것으로 의도된다. 바람직하게는, 2 개의 공급물은 동일하다. 다른 말로는, 활성화 단계에서 사용된 공급물은 적절한 이성질화 단계에서 사용된 공급물과 동일하다.
- [0049] 산업 설비에서, 이성질화 장치의 반응 부분으로부터의 유출물은 일반적으로 연속적인 하나 이상의 냉각 단계 이후 일반적으로 분리 드럼으로 공지된 플래쉬 드럼 (flash drum) 에서의 분리에 적용된다. 상기 드럼으로부터의 기체 상은 재순환 압출기를 사용하여 반응 부분으로 재순환되고 재순환물을 구성한다. 상기 드럼으로부터의 액체 상은 일반적으로 하나 이상의 증류 분리 컬럼에 보내져서, 필요에 따라 나프텐 컷트를 반응 부분에 재순환시키고 광 생성물 또는 반응 부산물 예컨대 벤젠, 톨루엔 및 C8+ 방향족 (8 개 초과 탄소 원자를 함유하는 방향족) 을 분리한다.
- [0050] 활성화 단계 b) 이후, 및 촉매에 대한 물의 분압을 유지하기 위해서, 물은 다수의 상이한 방식으로 시스템에 주입된다.
- [0051] 제 1 방법은 재순환 기체에 스팀을 주입하여 원하는 물 함량, 즉 50 ppm 내지 8000 ppm 의 범위, 바람직하게는 50 ppm 내지 800 ppm 의 범위, 바람직하게는 150 ppm 내지 1000 ppm 의 범위의 공급물에 대한 물의 중량에 의한 양을 제공하는 것으로 이루어진다.
- [0052] 제 2 방법은 소량, 유리하게는 50 내지 7800 ppm 범위의 액상 물을 공급물에 주입하고, 수득된 혼합물을 이성질화 장치(들) 에 대한 주입구로 보내는 것으로 이루어지며; 이성질화 공급물에 용해되거나 자유인 물은 이후 이성질화 반응 장치의 다양한 열 교환 시스템 또는 오븐에서 스팀으로 전환되어, 본 상세한 설명에서 언급된 최적 농도가 수득되게 한다.
- [0053] 제 3 방법은 상기 방법과 상용가능한 (즉, 상기 반응 시스템에 해롭지 않음) 당업자에게 공지된 임의의 기타 생성물 (이는 이성질화를 위한 작업 조건 하에서 물로 분해됨) 을 공급물과 함께 주입하는 것으로 이루어진다. 알코올, 예를 들어 메탄올 또는 에탄올이 예로써 언급될 수 있다.
- [0054] 본 발명의 방법에서 사용된 촉매는 EUO 유형 제올라이트, 바람직하게는 제올라이트 EU-1, ZSM-50 및 TPZ-3 으로 구성되는 군으로부터 선택되는 제올라이트, 더 바람직하게는 EU-1 및 ZSM-50 제올라이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 제올라이트이고; 더 바람직하게는 제올라이트는 EU-1 제올라이트이다.
- [0055] 촉매에 함유된 EUO 구조 유형을 갖는 제올라이트, 특히 EU-1 제올라이트, ZSM--50 제올라이트 또는 TPZ-3 제올라이트, 및 이의 제조 방법은 문헌, 예를 들어 특허 EP B1 42 226, US 4 640 829 또는 EP A 51318 에 기재되어 있다.
- [0056] 본 발명의 방법에서 사용된 촉매는 하기를 포함한다:
- [0057] · EUO 구조 유형을 갖는 하나 이상의 제올라이트;
- [0058] · 원소 주기율표의 VIII 족으로부터의 하나 이상의 금속 (새로운 원소 주기율표의 8 내지 10 족에 해당함, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2000-2001);
- [0059] · 하나 이상의 결합제.
- [0060] 더 정확하게는, 본 발명의 방법에서 사용된 촉매는 유리하게는 하기로 구성된다:
- [0061] · 5 내지 100 의 범위 (한계값 포함), 바람직하게는 5 내지 80 의 범위 (한계값 포함), 더 바람직하게는 5 내지 50 의 범위 (한계값 포함) 의 원자 비율 Si/T 를 갖는, 알루미늄, 철, 갈륨 및 붕소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소 T 및 규소를 포함하는, EUO 구조 유형을 갖는 하나 이상의 제올라이트 1 중량% 내지 90 중량% (한계값 포함), 바람직하게는 3 중량% 내지 60 중량% (한계값 포함), 더 바람직하게는 4 중량% 내지 40 중량% (한계값 포함). 바람직하게는 상기 원소 T 는 알루미늄 및 붕소로 이루어지는 군으로부터 선택되고; 더 바람직하게는 원소 T 는 알루미늄임;
- [0062] · 원소 주기율표의 VIII 족으로부터의 하나 이상의 금속 0.01 중량% 내지 2 중량% (한계값 포함), 바람직하게는 0.05 중량% 내지 1.0 중량% (한계값 포함), 상기 VIII 족으로부터의 금속은 제올라이트 또는 결합제에 침착됨;
- [0063] · 100 중량% 가 되게 하는 양의 하나 이상의 결합제.

- [0064] 유리하게는, 본 발명의 방법에 사용되는 상기 촉매는 EU-1 제올라이트를 함유한다.
- [0065] 바람직하게는, 본 발명의 방법에서 사용된 촉매에 포함된, 원소 주기율표의 VIII 족으로부터의 금속은 팔라듐 및 플래티늄, 바람직하게는 플래티늄으로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0066] 본 발명의 방법에서 사용된 촉매에 포함된, EUO 구조 유형을 갖는 상기 제올라이트는 적어도 부분적으로 산 형태, 즉 수소 형태 (H) 이고, 원자 비율 C/T 는 0.5 미만, 바람직하게는 0.15 미만이고; 경쟁 양이온 C 는 알칼리 또는 알칼리 토류 양이온으로 구성되는 군, 바람직하게는 양이온  $Na^+$  및  $K^+$  로 구성되는 군으로부터 선택되고; 바람직하게는, 경쟁 양이온 C 는 양이온  $Na^+$  이다. 유리하게는, (H) 형태의 제올라이트는 원자 비율 Na/Al 이 0.5 미만, 바람직하게는 0.15 미만인 것이다.
- [0067] 본 발명의 변형에서, 본 발명의 방법에 사용된 촉매는 또한 하기를 포함할 수 있다:
- [0068] · 원소 주기율표의 IIIA 및 IVA 족 (새로운 원소 주기율표의 3 및 4 족에 해당함) 에 의해 형성되는 군, 바람직하게는 주석 및 인듐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 0.01 중량% 내지 2 중량% (한계값 포함), 바람직하게는 0.05 중량% 내지 1.0 중량% (한계값 포함);
- [0069] · 임의의 황, 이의 양은 VIII 족으로부터 침착된 금속 원자의 수에 대한 황 원자의 수의 비율이 0.1 내지 2 (한계값 포함) 임;
- [0070] · 100 중량% 가 되게 하는 양의 하나 이상의 결합제.
- [0071] 당업자에게 공지된 EUO 구조 유형을 갖는 임의의 제올라이트는 본 발명의 방법에서 사용되는 촉매에 적합할 것이다. 따라서, 예를 들어 상기 촉매를 제조하기 위한 염기로서 사용되는 제올라이트는 상기 정의된 Si/T 비율, 더욱 특히 상기 기재된 Si/Al 비율에 관하여 요구되는 사양을 갖는, 합성된 그대로의 EU-1 제올라이트일 수 있다.
- [0072] 본 발명은 당업자에게 공지된 본 발명의 방법에서 사용된 제올라이트에 대한 탈알루미늄화 처리, 예를 들어 스팀 처리, 즉 물의 존재 하의 열 처리, 또는 산 공격 중 임의의 유형을 포함한다.
- [0073] 본 발명의 방법에서 사용된 촉매에 포함된 결합제 (또는 매트릭스) 는 일반적으로 클레이, 마그네시아, 알루미늄 나, 실리카, 티타늄 산화물, 붕소 산화물, 지르코니아, 알루미늄 포스페이트, 티타늄 포스페이트, 지르코늄 포스페이트 및 실리카-알루미늄에 의해 형성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소로 구성된다. 숯이 또한 사용될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 방법에서 사용된 촉매에 사용된 결합제는 알루미늄이다. 다양한 비표면적 및 기공 부피를 갖는 당업자에게 공지된 임의의 알루미늄, 바람직하게는 100 내지 250  $m^2/g$  범위의 비표면적을 갖는 감마 유형 알루미늄이 본 발명의 방법의 촉매에 적합할 수 있다.
- [0074] 금속은, 형상화 이전 또는 이후에 제조의 임의의 시점에 및 임의의 순서로, 동일한 방식으로 또는 상이한 기술을 사용하여 도입될 수 있다. 또한, 중간체 처리 예를 들어 하소 및/또는 환원이 다양한 금속의 침착물 사이에 적용될 수 있다.
- [0075] 플래티늄 계열로부터의 하나 이상의 귀금속 중 본 발명에 사용된 촉매는 유리하게는 암모니아 (ammoniacal) 또는 산 형태의 화합물을 이용하여 사용된다. 이러한 경우, 귀금속은 제올라이트에 침착된다.
- [0076] 플래티늄은 일반적으로 헥사클로로플라티닌산의 형태로 매트릭스에 도입되지만, 임의의 귀금속의 암모니아 화합물, 또는 예를 들어 암모니아 클로로플라티네이트, 플래티늄 디카르보닐 디클로라이드, 헥사히드록시플라티닌산, 팔라듐 클로라이드 또는 팔라듐 니트레이트와 같은 화합물이 또한 사용될 수 있다.
- [0077] 플래티늄의 경우, 화학식  $Pt(NH_3)_4X_2$  를 갖는 테트라아민 플래티늄 II 염, 화학식  $Pt(NH_3)_6X_4$  를 갖는 헥사아민 플래티늄 IV 염; 화학식  $(PtX(NH_3)_5)X_3$  를 갖는 할로게노펜타민 플래티늄 IV 염; 화학식  $PtX_4(NH_3)_2$  를 갖는 테트라할로게노디아민 플래티늄 IV 염; 할로젠-폴리케톤을 갖는 플래티늄 착물 및 화학식  $H(Pt(acac)_2X)$  를 갖는 할로젠 화합물의 용도를 또한 언급할 수 있으며; 상기 X 는 염소, 불소, 브롬 및 요오드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 할로젠이고; 바람직하게는 X 는 염소이고, acac 는 아세틸아세톤으로부터 유래되는 아세틸아세토네이트 기,  $C_5H_7O_2$  를 나타낸다.
- [0078] IIIA 및 IVA 족으로부터의 원소에 의해 형성되는 군으로부터 선택되는 추가적인 금속은 화합물 예를 들어 IIIA 및 IVA 족으로부터의 원소, 즉 바람직하게는 주석 또는 인듐의 알킬의 염화물, 브롬화물 또는 질화물, 알킬 주

석 및 인듐 질화물 또는 염화물을 통해 도입될 수 있다. 바람직하게는, 주석은 결합제에 의한 제올라이트의 형상화 동안 도입된다.

- [0079] 촉매는 당업자에게 공지된 임의의 방법을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0080] 바람직하게는 하소가 수행된 후, 하나 이상의  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  의 용액에서 하나 이상의 이온 교환이 수행되어, 0.5 미만, 바람직하게는 0.15 미만의 원자 비율 C/T 를 갖는 제올라이트를 수득하였다. 유리하게는, 경쟁 양이온 C 는 양이온  $\text{Na}^+$  이고, 원소 T 는 알루미늄이다.
- [0081] 이온 교환은 바람직하게는 배치식 또는 연속식 반응기에서 1 내지 10 시간의 기간 동안, 15 °C 내지 100 °C 범위의 온도에서, 0.005 내지 15 N, 바람직하게는 0.1 내지 10 N 의 농도로 암모늄 니트레이트 또는 암모늄 아세테이트의 존재 하에 수행된다. 일반적으로 교환 단계 이후, 수득된 제올라이트는 공기 중에 300 °C 내지 600 °C 범위의 온도에서 하소되기 전에 예를 들어 주변 온도 내지 250 °C 범위의 온도의 오븐에서 건조된다. 연속적인 교환을 수행할 수 있다.
- [0082] 다음으로, 본 발명의 방법에서 사용된 촉매는 일반적으로 촉매가 바람직하게는 본 발명의 방법에 사용하기 위한 압출물 또는 비이드의 형태이도록 형상화된다. 촉매의 제조의 변형에서, 형상화는 하소 및 이온 교환 전에 수행된다.
- [0083] 촉매의 제조는 유리하게는 보통 약 0.5 내지 10 시간의 기간 동안, 250 °C 내지 600 °C 범위 (한계값 포함) 의 온도에서 하소에 의해 완수된다. 바람직하게는, 하소는 주변 온도 내지 250 °C 범위, 바람직하게는 40 °C 내지 200 °C 의 범위 (한계값 포함) 의 온도에서 건조, 예를 들어 오븐 건조에 의해 수행된다. 상기 건조 단계는 바람직하게는 상기 하소를 수행하는데 필요한 온도 상승 동안 수행된다.
- [0084] 본 발명의 방법의 바람직한 시행의 경우, 사용된 촉매는 하소 이후 스팀화 단계, 즉 물의 존재 하의 열 처리 단계에 적용된다.
- [0085] 본 발명의 변형에서, 본 발명의 방법에 사용되는 촉매는 황을 함유한다. 황은 적절한 활성화 단계 및 이성질화 단계 전에 제자리 또는 제자리 외에서, 상기 언급된 금속(들)을 함유하는, 형상화되고, 하소된 촉매에 도입된다. 제자리 황화의 경우, 본 발명의 방법에서 사용된 촉매가 미리 환원되지 않은 경우, 환원은 황화 전에 발생한다. 제자리 외 황화의 경우, 환원은 황화 이후에 수행된다. 당업자에게 익히 공지된 임의의 황화제, 예컨대 디메틸 술폰, 디메틸디술폰 또는 수소 술폰을 사용하여 수소의 존재 하에 황화가 수행된다. 예로서, 상기 촉매는 황/금속 원자 비율이 1.5 인 농도에서 수소의 존재 하에 디메틸디술폰,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$  를 함유하는 공급물로 처리된다. 촉매는 이후 본 발명의 방법의 활성화 단계에 해당하는 공급물의 주입 전에 순수한 수소의 흐름 하에 약 400 °C 로 약 3 시간 동안 유지하였다.
- [0086] 본 발명의 방법에서 사용된 촉매의 제조의 시행과 관계없이, 최종 촉매의 사전 환원이 예를 들어 0.5 내지 4 시간 범위의 기간 동안 450 °C 내지 600 °C 범위의 온도에서 수소의 스트림 하에 제자리 외에서 수행될 수 있다.
- [0087] 촉매가 황을 함유하지 않는 경우, 금속의 환원은 본 발명의 방법의 활성화 단계에 해당하는 공급물을 주입하기 전에 제자리에서 수소 하에 수행된다.
- [0088] 하기 실시예는 본 발명의 범주를 제한하지 않으면서 본 발명을 설명한다.
- [0089] **실시예 1: EU-1 제올라이트 및 0.3 중량% 플라티늄을 함유하는 촉매 A 의 제조**
- [0090] 사용된 출발 물질은 0.4 의 Na/Al 원자 비율에 상응하는, 1.5 중량% 의 건조 EU-1 제올라이트의 중량에 대한 나트륨 함량 및 15 의 Si/Al 원자 비율을 갖는, 유기 템플릿, 규소 및 알루미늄을 포함하는 합성된 그대로의 EU-1 제올라이트였다.
- [0091] 이러한 EU-1 제올라이트를 먼저 6 시간 동안 공기의 스트림 하에 550 °C 에서 하소시켰다. 다음으로, 수득된 고체를 각각의 교환 단계에 대해 4 시간 동안 약 100 °C 로  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  의 10 N 용액에서 3 개의 이온 교환 단계에 적용하였다.
- [0092] 이러한 처리의 마지막에,  $\text{NH}_4$  형태의 EU-1 제올라이트는 0.003 의 Na/Al 원자 비율에 상응하는, 50 ppm 의 건조 EU-1 제올라이트의 중량에 대한 나트륨 함량 및 15 의 Si/Al 전체 원자 비율을 가졌다.
- [0093] EU-1 제올라이트를 이후 알루미나 겔과 함께 압출에 의해 형상화하여 건조 기체에서의 건조 및 하소 후에 직경

1.4 mm 의 압출물로 구성된 지지체를 수득하였고, 이는 H 형태의 EU-1 제올라이트 약 10 중량% 및 알루미나 약 90 % 를 함유하였다.

[0094] 수득된 지지체를 경쟁 작용제 (염산) 의 존재 하에 헥사클로로플라타틴산과의 음이온성 교환에 적용하여, 촉매에 대해 0.3 중량% 의 플라티늄을 침착시켰다. 습식 고체를 이후 12 시간 동안 120 °C 에서 건조하고 1 시간 동안 500 °C 의 온도에서 공기 중에 하소시켰다.

[0095] 수득된 촉매는 수소 형태 (H) 의 EU-1 제올라이트 10.0 중량%, 알루미나 89.7 % 및 플라티늄 0.3 % 를 함유하였다. 산소 화학 흡착에 의해 측정된 플라티늄의 분산은 90 % 이었다.

[0096] **실시예 2: 본 발명의 방법을 사용한 방향족 C8 커트의 이성질화에서 촉매 A 의 촉매 특성 평가**

[0097] 이론적으로 메타-자일렌, 오르토-자일렌 및 에틸벤젠을 함유하는 방향족 C8 커트의 이성질화에 의해 촉매 A 의 성능을 평가하였다. 작업 조건은 하기와 같았다:

공급물	중량%
나프텐 N8	3.1
톨루엔	0.2
에틸벤젠	12.9
오르토-자일렌	18.5
메타-자일렌	60.4
파라-자일렌	4.9
H <sub>2</sub> O	22 ppm

[0098]

순수한 수소의 스트림 하에 400 °C 에서 3 시간 동안 촉매를 유지한 후, 공급물을 주입하였다.

[0099]

[0100] 한 경우 (본 발명에 따르지 않음), 방향족 공급물을 하기 조건 하에 촉매 A 에 직접적으로 주입하였다: 385 °C, WHSV = 3.5 h<sup>-1</sup> (공급물의 질량/촉매의 질량/시간), 총 압력 = 10 bar, ppH<sub>2</sub> = 8.8 bar.

[0101]

[0101] 제 2 의 경우 (본 발명에 따름), 480 °C, WHSV = 3 h<sup>-1</sup>, 15 bar 의 총 압력 및 8.8 bar 의 수소의 분압, ppH<sub>2</sub> 로 공급물에서 80 시간 동안 활성화 단계에 촉매를 적용시킨 후, 작업 조건을 하기에 따르지 않는 경우의 것으로 조절하였다: 385 °C, WHSV = 3.5 h<sup>-1</sup>, 총 압력 = 10 bar, ppH<sub>2</sub> = 8.8 bar.

[0102]

[0102] 두 경우 모두에서, 에틸벤젠 전환에서 공급물에 대한 물의 첨가 효과를 하기와 동일한 작업 조건 하에 첨가된 물의 다양한 양에 대하여 측정하였다: 385 °C, WHSV = 3.5 h<sup>-1</sup>, 총 압력 = 10 bar, ppH<sub>2</sub> = 8.8 bar.

[0103]

[0103] 촉매를 공급물 중 물의 존재 하 및 물의 부재 하에 측정된 전환 사이의 차이에 의하여, 에틸벤젠 전환에 의해 비교하였다 (도 1).

[0104]

[0104] 물을 함유하는 공급물을 도입하기 전에 활성화에 적용된 촉매는, 상기 기재된 활성화에 적용되지 않은 촉매보다 실질적으로 더 높은 에틸벤젠의 파라-자일렌으로의 전환 (델타 전환) 의 증가를 나타냈다.

도면

도면1

